BEITRÄGE ZUR KENNTNISS

DER

ALDEHYDE

mit doppelter und dreifacher Kohlenstoffbindung

VON

DR. PAUL E. LEVY.

MAINZ.
BUCHDRUCKEREI VON KARL THEYER.
1897.

BEITRÄGE ZUR KENNTNISS

DER

ALDEHYDE

mit doppelter und dreifacher Kohlenstoffbindung.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOCTORWÜRDE

DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

KGL. BAYER. LUDWIG-MAXIMILIANS-UNIVERSITÄT ZU MÜNCHEN

VORGELEGT VON

PAUL ERNST LEVY

AUS AACHEN.

MAINZ.

BUCHDRUCKEREI VON KARL THEYER.

1897.

ACAD.
IMPOBAT.
BIBL.

SEINEN THEUREN ELTERN

IN LIEBE UND DANKBARKEIT

GEWIDMET.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546007_0116

Vorliegende Arbeit wurde im organischen Laboratorium der königlich technischen Hochschule zu Aachen auf Anregung des Herrn Prof. Dr. L. Claisen begonnen und unter dessen liebenswürdiger Leitung zu Ende geführt. Es sei mir gestattet, meinem hochverehrten Lehrer nochmals an dieser Stelle meinen wärmsten Dank auszusprechen für die Unterstützung, die er mir bei Ausführung meiner Arbeit nach jeder Richtung hin hat zu Theil werden lassen, sowie für die trefflichen Rathschläge, durch welche er meine Untersuchungen gefördert hat.

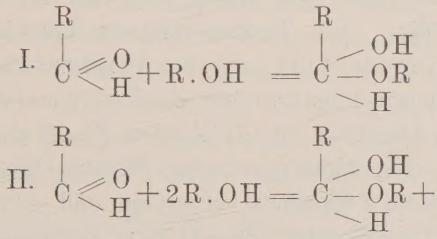
Auch den beiden Assistenten des organischen Laboratoriums, den Herren Dr. E. Haase und Dr. Fr. Thomas, bin ich für ihre freundliche Unterstützungen bei einigen Theilen dieser Arbeit zu bestem Dank verbunden.

Aachen, September 1897.

Paul E. Levy.

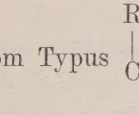
A. EINLEITUNG.

Die Wechselwirkung zwischen Aldehyden und Alkoholen kann im Sinne folgender Gleichungen von statten gehen:

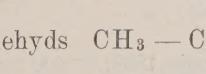


Gleichung I interpretirt die Bildung der direkten Additionsprodukte, der »Aldehydalkoholate«,

Gleichung II die der »Acetale«, welche sich auffassen lassen als die Aether der hypothetischen zweiwerthigen Alkohole



Während die Bildung der Alkoholate nur ausnahmsweise — wie z. B. beim Chloral — erfolgt, und dieselben sich als sehr labile Verbindungen erweisen, stellen sich die Acetale als wohlcharakterisirte und durchaus beständige Derivate dar.

Den ersten Repräsentanten dieser Körperklasse — das Acetal des Acetaldehyds  — gewann Doebereiner[1]) durch den oxydirenden Einfluss von Platinmohr

[1]) Gmelin, Org. Chemie. 4. Aufl. IV. S. 805 u. f.

auf Alkoholdämpfe. Er beschrieb dasselbe unter dem Namen »schwerer Sauerstoffäther«. Liebig [1]) ergänzte diese Angaben und nannte diese Verbindung »Acetal«. Nach ihm haben besonders Stas,[2]) Wurtz und Frapolli,[3]) Geuther,[4]) Alsberg,[5]) Dancer,[6]) Claus und Trainer[7]) sich mit diesen Verbindungen beschäftigt. Auf Grund dieser Arbeiten ergeben sich folgende vier Darstellungsmethoden für die Acetale:

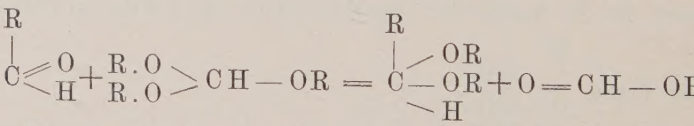
1. Durch Oxydation primärer Alkohole. Als Oxydationsmittel dienen Platinmohr (Doebereiner), Braunstein und Schwefelsäure (Wurtz) und Chlor (Stas). Auf diesen Vorgang ist die Anwesenheit von Acetal im Vorlaufe der Spiritusdestillation zurückzuführen.

2. Durch Erhitzen von Aldehyden mit Alkoholen im geschlossenen Rohr. Ein Essigsäurezusatz beschleunigt die Verbindung und verbessert die Ausbeute. (Geuther und Alsberg.)

3. Durch den condensirenden Einfluss von Salzsäuregas auf Gemische von Alkoholen und Aldehyden. (Claus und Trainer.)

4. Durch Wechselwirkung zwischen Natrium- bezw. Kaliumalkylaten und Aldehydchloriden, -bromiden und -jodiden.

Neuerdings fand Claisen,[8]) dass in guter Ausbeute »Acetale« entstehen, wenn man Orthoameisenaether auf Aldehyde einwirken lässt. Die Umsetzung erfolgt hierbei nach folgendem Schema:



Die Acetale können hier leicht rein gewonnen werden, da der zugleich gebildete Ameisenaether zufolge seines niedrigen

---

[1]) Annalen. 5, S. 30.

[2]) Annales chim. et phys. 19, S. 146 und Journal f. prakt. Chemie. 40, S. 340.

[3]) Annalen 108, S. 223.

[4]) Annalen 126, S. 63.

[5]) Jahresberichte d. Chemie 1862, S. 400 und 1864, S. 485.

[6]) Jahresberichte d. Chemie 1864, S. 484.

[7]) Berichte d. d. chem. Ges. XIX, S. 3004.

[8]) Berichte d. d. chem. Ges. XXIX, S. 1007.

Siedepunktes sich mühelos beseitigen lässt. Von besonderem Werthe ist diese Methode für die Darstellung aromatischer Acetale, da dieselben nach den anderen Arbeitsweisen weniger leicht zu erhalten sind.

Durch eine in jüngster Zeit gleichfalls von Claisen ersonnene Modifikation hat der zuletzt erwähnte Acetalbildungsprozess eine etwas andere Form angenommen.

Es sei vorausgeschickt, dass die oben formulirte Umsetzung zwischen Aldehyden und Orthoameisenaether nicht beim blossen Kochen stattfindet; vielmehr ist die Anwesenheit eines Kondensationsmittels erforderlich. Als solches benutzte Claisen anfänglich Eisenchlorid, welches er in kleiner Menge der Lösung der beiden Reaktionskomponenten in Alkohol zufügte. Andere Metallchloride verhalten sich ähnlich; Ammoniumchlorid z. B. übt dieselbe Wirkung aus, während Kalium- und Natriumchlorid sich auffallender Weise indifferent verhalten.

Nun hat Pinner[1]) bekanntlich vor einigen Jahren gezeigt, dass der aus Alkohol, Salzsäure und Blausäure leicht erhaltbare salzsaure Formimidoaether $H-C\leqslant^{NH.HCl}_{OC_2H_5}$ mit Alkohol glatt in Orthoameisenaether und Salmiak zerfällt:

$$H-C\leqslant^{NH.HCl}_{OC_2H_5}+\begin{matrix}H.OC_2H_5\\H.OC_2H_5\end{matrix}=H-C\begin{matrix}\diagup OC_2H_5\\-OC_2H_5\\\diagdown OC_2H_5\end{matrix}+NH_4.Cl.$$

Hier hat man also, als Produkte der Umsetzung, die beiden Substanzen, die beim Zusammenbringen mit irgend einem Aldehyd diesen in das entsprechende Acetal verwandeln. Es war nun zu erwarten und hat sich auch bestätigt, dass man die Acetalbildung sehr leicht und bequem durch Eintragen von salzsaurem Formimidoaether in eine alkoholische Lösung des Aldehyds erzielen kann.

$$R-C\leqslant^{O}_{H}+H-C\leqslant^{NH.HCl}_{OC_2H_5}+\begin{matrix}H.OC_2H_5\\H.OC_2H_5\end{matrix}=R-C\begin{matrix}\diagup H\\-OC_2H_5\\\diagdown OC_2H_5\end{matrix}$$

$$+H.C\leqslant^{O}_{OC_2H_5}+NH_4Cl.$$

---

[1]) A. Pinner, Die Imidoaether und ihre Derivate. Berlin bei R. Oppenheim 1892. S. 8.

Die Ausbeute an Acetalen beträgt bei dieser Methode etwa 80—90% der Theorie.

Letztere Arbeitsweise habe ich nun auf verschiedene Aldehyde der Olefinreihe in Anwendung gebracht, nämlich auf das Acrolein, den Crotonaldehyd und den Zimmtaldehyd. Dieser gab hierbei direkt die erwarteten Acetale

$$C_6H_5 — CH = CH — CH . (OC_2H_5)_2 \text{ und}$$
$$C_6H_5 — CH = CH — CH . (OCH_3)_2.$$

Beim Acrolein und Crotonaldehyd fand dagegen gleichzeitige Anlagerung von Alkohol an die Kohlenstoffdoppelbindung statt unter Bildung von β-Aethoxypropionaldehydacetal

$$CH_2 . (OC_2H_5) — CH_2 — CH . (OC_2H_5)_2$$

bezw. von β-Aethoxybutrylaldehydacetal

$$CH_3 — CH . (OC_2H_5) — CH_2 — CH . (OC_2H_5)_2.$$

Jedoch verlief die Einwirkung von salzsaurem Formimidoaether und Alkohol auf das Dibromid des Acroleins wieder normal, indem ich hier sowohl das Aethyl- wie das Methylacetal des Dibrompropionaldehyds $CH_2Br — CHBr — CH . (OC_2H_5)_2$ und $CH_2Br — CHBr — CH . (OCH_3)_2$ erhielt. Auch gelang es mir bei diesen Körpern leicht unter dem Einfluss von alkoholischem Kali ein Molekül Bromwasserstoff abzuspalten und so die beiden Acetale des Monobromacroleins

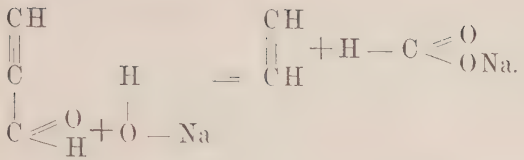
$CH_2 = CBr — CH(OC_2H_5)_2$ und $CH_2 = CBr — CH(OCH_3)_2$

zu gewinnen.

Aus diesen entstanden durch nochmalige Abspaltung eines Moleküls Bromwasserstoffsäure vermittelst Zusatz alkoholischer Kalilauge das Aethyl- wie Methylacetal des Propargylaldehyds

$$CH \equiv C — CH(OC_2H_5)_2 \text{ und } CH \equiv C — CH(OCH_3)_2.$$

Hieraus konnte durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure der freie Propargylaldehyd $CH \equiv C — COH$, der einfachste, bisher unbekannte, Aldehyd mit dreifacher Kohlenstoffbindung isolirt werden. Derselbe stellt ein zwischen 59° und 61° siedendes, farbloses, stechend riechendes und die Augen furchtbar angreifendes Liquidum dar. Wie das Acrolein ist auch er in dem mehrfachen Volumen Wasser löslich. Mit Natronlauge zerfällt er glatt und schon in der Kälte in Acetylen und ameisensaures Natrium:

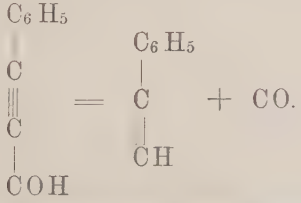


Mit ammoniakalischer Silbernitrat- und Kupferchlorürlösung liefert der Aldehyd Niederschläge, die dem Acetylensilber und -kupfer sehr ähnlich sind und beim Erhitzen heftig detoniren. Bezüglich sonstiger Eigenschaften sei auf den experimentellen Theil verwiesen.

Leicht glückte auch die Ueberführung von Monobromzimmtaldehyd in die entsprechenden Acetale

$$C_6H_5 - CH = CBr - CH.(OC_2H_5)_2 \text{ und}$$
$$C_6H_5 - CH = CBr - CH.(OCH_3)_2.$$

Diese gaben durch Versetzen mit alkoholischem Kali unter Bromwasserstoffsäureabspaltung das Aethyl- und Methylacetal des Phenylpropargylaldehyds $C_6H_5 - C \equiv C - CH.(OC_2H_5)_2$ und $C_6H_5 - C \equiv C - CH.(OCH_3)_2$. Wurden letztere Verbindungen mit verdünnter Schwefelsäure gekocht, so entstand der ebenfalls bislang unbekannte freie Phenylpropargylaldehyd $C_6H_5 - C \equiv C - COH$. Derselbe ist eine zwischen 117—119° bei 17 mm siedende Flüssigkeit von hellgelblicher Farbe und an Zimmtaldehyd erinnerndem Geruche. Im Vacuum ist derselbe unzersetzt destillirbar. Unter gewöhnlichem Druck gekocht, giebt er reichlich Kohlenoxydgas ab, während eine schmierige Masse zurückbleibt. Primär dürfte dabei wohl eine Zersetzung in Kohlenoxyd und Phenylacetylen erfolgen, welch' letzteres sich dann mit noch vorhandenem Aldehyd zu komplizirten Produkten kondensirt.



Die sonstigen Eigenschaften des Phenylpropargylaldehyds sind ausführlich an anderer Stelle beschrieben.

Der im experimentellen Theile behandelte Stoff gliedert sich in folgende Abschnitte:

I. Darstellung der salzsauren Formimidoaether

$$H - C \begin{cases} NH . HCl \\ OR \end{cases}.$$

II. Derivate des Acroleins $CH_2 = CH - COH$:

1. Darstellung von Acrolein.
2. Einwirkung von salzsaurem Formimidoaethylaether auf Acrolein (Acetal des β-Aethoxypropionaldehyds $CH_2 . (OC_2H_5) - CH_2 - CH . (OC_2H_5)_2$).
3. Umwandlung des β-Aethoxypropionaldehydacetals in den β-Aethoxypropionaldehyd
$$CH_2 . (OC_2H_5) - CH_2 - COH.$$
4. Einwirkung von salzsaurem Formimidoaethyl- und methylaether auf Acroleindibromid. (Aethyl- und Methylacetal des Dibrompropionaldehyds
$$CH_2 . Br - CHBr - CH . (OC_2H_5)_2 \text{ und}$$
$$CH_2Br - CHBr - CH . (OCH_3)_2.)$$
5. Darstellung der Aethyl- und Methylacetale des Monobromacroleins $CH_2 = CBr - CH . (OC_2H_5)_2$ und $CH_2 = CBr - CH . (OCH_3)_2$.
6. Aethyl- und Methylacetal des Propargylaldehyds
$$CH \equiv C - CH . (OC_2H_5)_2 \text{ und}$$
$$CH \equiv C - CH . (OCH_3)_2.$$
7. Propargylaldehyd $CH \equiv C - COH$.

III. Derivate des Crotonaldehyds $CH_3 - CH = CH - COH$:

1. Darstellung von Crotonaldehyd und Ausmittelung eines ähnlichen Verfahrens zur Darstellung von Aethylidenaceton $CH_3 - CO - CH = CH - CH_3$.
2. Einwirkung von salzsaurem Formimidoaethylaether auf Crotonaldehyd. (Aethylacetal des β-Aethoxybutrylaldehyds
$$CH_3 - CH . (OC_2H_5) - CH_2 - CH . (OC_2H_5)_2.)$$
3. Versuch zur Darstellung des Acetals von Dibrombutrylaldehyd
$$CH_3 - CH . Br - CHBr - CH . (OC_2H_5)_2.$$

IV. Derivate des Zimmtaldehyds $C_6H_5 — CH = CH — COH$:

1. Einwirkung von salzsaurem Formimidoaethyl- und methylaether auf Zimmtaldehyd. (Zimmtaldehyd-aethyl- und methylacetal
   $C_6H_5 — CH = CH — CH . (OC_2H_5)_2$ und
   $C_6H_5 — CH = CH — CH . (OCH_3)_2$.)
2. Entsprechende Derivate des Monobromzimmtaldehyds.
   $C_6H_5 — CH = CBr — CH . (OC_2H_5)_2$ und
   $C_6H_5 — CH = CBr — CH . (OCH_3)_2$.
3. Darstellung der Aethyl- und Methylacetale des Phenylpropargylaldehyds
   $C_6H_5 — C \equiv C — CH . (OC_2H_5)_2$ und
   $C_6H_5 — C \equiv C — CH . (OCH_3)_2$.
4. Freier Phenylpropargylaldehyd
   $C_6H_5 — C \equiv C — COH$.

B. EXPERIMENTELLER THEIL.

I. Darstellung von salzsaurem Formimidoaethylaether $H-C\begin{cases}NH.HCl\\OC_2H_5\end{cases}$ und Formimidomethylaether $H-C\begin{cases}NH.HCl\\OCH_3\end{cases}$.

Dieselbe erfolgte nach PINNER's[1]) Methode, allerdings in etwas abgeänderter Form.

200 gr wasserfreie Blausäure wurden mit 1000 gr absolutem Aether verdünnt und mit genau einem Molekül absoluten Alkohol (341 gr Aethylalkohol bezw. 237 gr Methylalkohol) vermischt. Die vereinigten Flüssigkeiten wurden in eine 2½ Liter fassende emaillirte Blechkanne gebracht, die durch einen vierfach durchbohrten Kautschukstopfen abgeschlossen werden konnte. Durch eine dieser Bohrungen führte ein Glasrührer, der durch eine Turbine in beständiger Bewegung gehalten wurde. Zwei weitere Oeffnungen nahmen die Zuleitungsröhren zweier kontinuirlich arbeitender Salzsäureentwickler auf. Durch die vierte Bohrung des Stopfens ging ein rechtwinkliges Rohr, das nur wenig in die Kanne hineinragte und in seiner Verlängerung mit der Aussenluft kommunizirte. Das Ganze wurde mit Kältemischung gut gekühlt. Bei dieser Anordnung waren explosionsartige Erscheinungen, wie PINNER sie oft beobachtet hat, nicht ein einziges Mal wahrgenommen worden. Die Ausbeute des nach dieser Methode dargestellten Formimidoaethers betrug stets 90 bis 95 % der theoretischen Menge. Auch war seine Qualität stets vorzüglich.

---

[1]) Berichte d. d. chem. Ges. XVI. S. 352 u. f.

II. Derivate des Acroleins $CH_2 = CH - COH$.

1. Darstellung von Acrolein.

Den Aldehyd versuchte ich das erste Mal nach den Angaben von E. Fischer[1]) herzustellen, ohne dass es mir gelang eine befriedigende Ausbeute zu erzielen. Mit gutem Erfolge wurde dann das in seiner Beschaffenheit wenig zuverlässige, käufliche Kaliumbisulfat durch eine aequimolekulare Mischung von neutralem Kaliumsulfat und Schwefelsäure ersetzt. Auf diese Weise gelang es, eine recht gute Ausbeute zu erhalten, und dürfte eine eingehende Beschreibung dieses Verfahrens daher wohl am Platze sein.

In einem geräumigen gusseisernen und inwendig emaillirten Topfe mit eingeschliffenem, aufschraubbarem Deckel wurden 500 gr zuvor entwässerten Glycerins mit 640 gr feingepulvertem neutralem Kaliumsulfat und 360 gr konzentrirter Schwefelsäure versetzt. Es empfahl sich, in die dickflüssige Masse grobzerstossene Thonscherben einzurühren, um hierdurch bei der Destillation des Gemisches ein Ueberschäumen desselben in die Vorlage zu verhindern. Zur Erzielung einer gleichmässigen Mischung wurde das Ganze zunächst einige Stunden unter gutem Durchrühren auf dem Dampfbad erhitzt; dann wurde destillirt unter langsamem Anheizen und allmählicher Steigerung der Temperatur. Sobald die Destillation in Gang kommt, wird rasch und stark erhitzt. Das Destillat, welches anfangs fast nur aus Wasser bestand, gelangte aus dem gusseisernen Gefäss durch ein in den Deckel desselben luftdicht eingeführtes, gebogenes Rohr und den an dieses angesetzten Kühler in eine zweifach tubulirte Vorlage. Dieselbe enthält hinreichend pulverige Bleiglätte, um die zu gleicher Zeit mit Acrolein entstehende und entweichende schweflige Säure zu binden. Sobald ein erhebliche Menge Flüssigkeit in die Vorlage übergegangen war, wurde mit dem Anheizen des unter letzterer befindlichen Wasserbades begonnen. Acrolein- und Wasserdämpfe destillirten nun ab und zwar in einen mit

---

[1]) E. Fischer. Darstellung organ. Praeparate. S. 38 und 39.

grobgekörntem Chlorcalcium gefüllten geraden Vorstoss, der so in den zweiten Tubulus der Vorlage eingefügt war, dass die gesättigte Chlorcalciumlösung abtropfen konnte. An den Vorstoss schloss sich ein langer, absteigender Kühler an, welcher seinerseits wieder durch ein gebogenes Ansatzstück in eine Flasche mündete, die vollständig von einer Kältemischung umgeben war. Eine Rohrleitung vermittelte die Verbindung der Vorlage mit der freien Atmosphäre.

Abgesehen von der besseren Ausbeute — dieselbe betrug aus 500 gr Glycerin stets 100 bis 110 gr Acrolein — hat dieses Verfahren auch noch den Vortheil, dass man den Aldehyd direkt in einer Operation ganz rein erhält.

Grössere Quantitäten als 500 gr auf einmal zu destilliren, hat sich wegen der relativ geringeren Ausbeute als irrationell erwiesen.

2. Einwirkung von salzsaurem Formimidoaethylaether auf Acrolein. (Acetal des β-Aethoxypropionaldehyds $CH_2 . (OC_2H_5) — CH_2 — CH . (OC_2H_5)_2$.)

Durch Erhitzen von Acroleinchlorid (1 Mol.), dargestellt nach dem Verfahren von Hübner und Geuther,[1]) und (2 Mol.) Natriumaethylat will Aronstein[2]) das Acetal des Acroleins $CH_2 = CH — CH(OC_2H_5)_2$ erhalten haben. Er beschreibt dasselbe als ein bei 140 bis 145° siedendes, farbloses Liquidum von nicht unangenehmem Geruch, etwas löslich in Wasser. Ich habe nun versucht, diesen Körper mit Hilfe der Claisen'schen Formimidoaethersynthese darzustellen, was mir indes, wie aus Folgendem ersichtlich ist, nicht gelungen ist.

110,3 gr ($1^1/_4$ Mol.)[3]) vacuumtrockener salzsaurer Formimidoaether wurden in eine Flasche gebracht und mit 168,4 gr (5 Mol.) absolutem Aethylalkohol übergossen. Durch eine aus

---

[1]) Jahresbericht d. Chemie. 1860, S. 305.

[2]) Annalen. Supplem. 3. S. 184.

[3]) Anmerkung: Bei den zahlreichen Synthesen mit Formimidoaether und Alkohol hat es sich als zweckmässig erwiesen, auf 1 Mol. Aldehyd stets $1^1/_4$ Mol. salzsauren Formimidoaether und 5 Mol. absoluten Alkohol in Anwendung zu bringen. Der im Ueberschuss hinzugefügte Alkohol — für

Kochsalz und zerstossenem Eis bestehende Kältemischung wurde das Gemisch stark abgekühlt, und unter beständigem Umschütteln demselben in kleinen Portionen 41 gr (1 Mol.) Acrolein beigegeben. Die Hauptmenge des Formimidoaethers ging in Lösung. Nach einiger Zeit begann sich Chlorammonium abzuscheiden. Die Mischflasche blieb gut verstopft, zunächst einen Tag lang in Eis stehen, dann zwei Tage in einem kühlen Raume, schliesslich noch zwei weitere Tage bei gewöhnlicher Temperatur. Zumal in der ersten Zeit war sie häufiger kräftig durchgeschüttelt worden. Die stattgehabte Einwirkung der Komponenten war daran zu erkennen, dass der Acroleingeruch gänzlich verschwunden, und statt dessen ein angenehm aromatischer Geruch vorhanden war.

Vom reichlich ausgefallenen Salmiak wurde nun abgesaugt. Zur Vermeidung von Substanzverlust empfahl es sich den restirenden Chlorammoniumkuchen mit ziemlich viel Aether auszuwaschen. Darauf wurden die vereinigten Flüssigkeiten im Scheidetrichter mit Eiswasser ausgeschüttelt und so auch von den letzten anhaftenden Salmiakresten befreit. Unterlässt man das Waschen, so verursacht der in Lösung verbleibende Salmiak beim nachfolgenden Destilliren störende Nebenreaktionen, wodurch die Ausbeute beeinträchtigt wird. Sobald die Waschflüssigkeit keine Chlorreaktion mehr gab, wurde die aetherische Lösung über frisch ausgeglühtem Kaliumkarbonat getrocknet. Nach Beseitigung des Aethers an einem Hempel'schen Dephlegmator resultirte ein schwach gelb gefärbtes Oel, welches durch Destillation in zwei Fraktionen zer-

---

die Reaktion sind nur 2 Mol. erforderlich — dient vornämlich als Verdünnungsmittel. Er verhindert, dass die Einwirkung der Agentien auf einander — zumal anfänglich — nicht zu heftig erfolgt. Die Anwesenheit von überschüssigem salzsaurem Formimidoaether wird dadurch bedingt, dass diese Verbindung nie ganz rein ist, vielmehr stets Salmiak und Ameisenaether enthält. Würde nun mit genau molekularen Mengen operirt, so bliebe stets ein geringer Theil des Aldehyds von der Ueberführung ins Acetal ausgeschlossen. Die Beseitigung dieser Beimengung würde aber in den meisten Fällen grosse Schwierigkeiten machen, während der etwa im Ueberschuss entstehende Orthoameisenaether oder gewöhnliche Ameisenaether fast immer leicht durch Fraktioniren beseitigt werden kann.

legt werden konnte. Die erste, kleinere bestand im Wesentlichen aus Ameisenaether, Alkohol und einem wenig Orthoameisenaether. Die Hauptmenge — etwa 45 gr — ging von 175—190° über. Als Destillationsrückstand verblieb im Kolben nur ein geringes Quantum eines schwarzbraun gefärbten, harzigen Produktes. Aus Fraktion II konnten durch erneute, vorsichtige Destillation 40 gr vom Siedepunkt 184—186°, welche sich hierbei aber etwas zu zersetzen schienen, isolirt werden. Bei nochmaliger Darstellung des Körpers habe ich ihn daher unter vermindertem Drucke aus dem Meyer'schen Luftbade destillirt und dabei folgende Siedepunkte gefunden: 81—82° bei 16 mm und 76—77° bei 11 mm.

Zwei Analysen ergaben die Formel $C_9H_{20}O_3$.

I. 0,1276 gr Substanz lieferten 0,2856 gr CO_2 und 0,128 gr H_2O.
II. 0,2002 » » » 0,4456 » » » 0,205 » »

Berechnet für β-Aethoxypropionaldehydacetal $C_9H_{20}O_3$			Gefunden I.	Gefunden II.
C_9	= 108	= 61,36 %	61,04 %	60,70 %
H_{20}	= 20	= 11,37 »	11,15 »	11,37 »
O_3	= 48	= 27,27 »		
M. G.	= 176	= 100,00 %		

Hingegen für das Acroleinacetal berechnen sich ganz andere Zahlen:

C = 64,61 % und H = 10,77 %.

Das β-Aethoxypropionaldehydacetal ist ein farbloses, in Wasser wenig lösliches Liquidum von angenehmem und erfrischendem Geruch. Das spezifische Gewicht ist bei 15° C. = 0,893.

Eine Verbindung von gleicher Zusammensetzung wie die vorbeschriebene hat Alsberg[1]) durch Erhitzen von Acrolein mit Alkohol und Eisessig erhalten und als »Triaethylglycerin« beschrieben. Spätere Angaben über diesen Körper von Newsbury

[1]) Jahresberichte d. Chemie. 1864, S. 494.

und Chamot[1]) geben bestimmt seine Identität mit dem obigen. Letztere bevorzugen indessen die Constitution

$$CH_3 — CH(OC_2H_5) — CH(OC_2H_5)_2,$$

die jedoch auf Grund bekannter Analogieen nicht wahrscheinlich ist.

3. Umwandlung des β-Aethoxypropionaldehydacetals in den β-Aethoxypropionaldehyd $CH_2.(OC_2H_5) — CH_2 — COH$.

Da Acetal $CH_3 — CH.(OC_2H_5)_2$ durch verdünnte Schwefelsäure rasch zu Aldehyd zersetzt wird, versuchte ich durch die gleiche Behandlung auch das Acetal des β-Aethoxypropionaldehyds in den zugehörigen Aldehyd überzuführen.

20 gr des vorbeschriebenen Produktes versetzte ich zu diesem Zwecke in der Kälte mit 50 gr 10%iger Schwefelsäure. Anfänglich bestand dieses Gemisch aus zwei Schichten. Nach zweistündigem Schütteln unter Eiskühlung war aber fast klare Lösung erfolgt. Es wurde nun mehrmals ausgeäthert, die ätherische Lösung dann mit Eiswasser gewaschen, über Chlorcalcium getrocknet und durch Dephlegmiren eingeengt. Der vorsichtig destillirte Rückstand lieferte folgende Fraktionen:

1. bis 100°, etwa 7 ccm,
2. » 120°, » 1,5 »
3. » 140°, » 3 »
4. » 160°, » 4 »
5. » 180°, » 1 »

Fraktionen 3 und 4 wurden vereinigt und noch einmal vorsichtig destillirt. Hierbei ging das meiste zwischen 135 und 145° über. Die geringe Menge des erhaltenen Körpers erlaubte keine nochmalige Destillation.

Zwei von demselben ausgeführte Analysen hatten folgende Resultate, aus denen sich zu ergeben scheint, dass in der That der erwartete β-Aethoxypropionaldehyd entstanden war.

I. 0,406 gr Substanz lieferten 0,862 gr CO_2 u. 0,3718 gr H_2O.
II. 0,3325 » » » 0,7045 » » » 0,3079 » »

[1]) American Chemical Journal XII. 1890 S. 522.

Berechnet für $C_5H_{11}O_2$	Gefunden I.	Gefunden II.
C = 58,83 %	57,90 %	57,78 %
H = 9,80 »	10,17 »	10,28 »

4. Einwirkung von salzsaurem Formimidoaethyl- und methylaether auf Acroleindibromid. (Aethyl- und Methylacetal des Dibrompropionaldehyds $CH_2.Br—CHBr—CH.(OC_2H_5)_2$ u. $CH_2.Br—CHBr—CH.(OCH_3)_2$.)

a) Aethylverbindung.

Das zu dem Versuche nöthige Acroleindibromid

$$CH_2Br—CHBr—COH$$

war in folgender Weise nach den Angaben von E. Fischer und J. Tafel [1]) dargestellt worden:

Zu 63 gr Acrolein, welche in der fünffachen Menge Schwefelkohlenstoff gelöst waren, liess ich die berechnete Menge Brom (180 gr), verdünnt mit dem gleichen Volumen Schwefelkohlenstoff, durch einen Tropftrichter langsam einfliessen, wobei gut gekühlt und beständig umgeschüttelt wurde. Die Sättigung mit Brom war erfolgt, wenn sich die Mischung zufolge eines geringen Bromüberschusses schwach roth gefärbt hatte. Nun wurde der Schwefelkohlenstoff auf dem Wasserbade abdestillirt, und der Rückstand im Vacuum rektifizirt. Zwischen 80 und 90° bei 17 mm gingen etwa 180 gr eines völlig farblosen Produktes über. Dasselbe wurde sofort in Glasröhren eingeschlossen, in denen es beliebig lange haltbar zu sein schien.

38 gr Dibrompropionaldehyd wurden mit 25 gr salzsaurem Formimidoaethylaether ($^5/_4$ Mol.) und 40 gr absolutem Aethylalkohol (5 Mol.) unter guter Kühlung und häufigerem Durchschütteln versetzt und bei Ausschluss jeder Feuchtigkeit fünf Tage über Eis stehen gelassen. Nach Zufügen von viel Aether wurde der ausgeschiedene Salmiak abgesaugt, der Aether durch Abdephlegmiren entfernt, und der Rückstand im Vacuum destillirt. Hierbei gingen zuerst noch Spuren von Aether und Alkohol über, dann folgte ein kleiner Vorlauf, und schliesslich destillirten etwa 36 gr zwischen 114 und 120° bei 12 mm über. Im

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. XX. S. 3388.

Kolben restirte eine geringe Menge einer dunkelbraun gefärbten, öligen Masse. Die Hauptfraktion wurde noch einmal vorsichtig für sich destillirt, und das zwischen 114 und 116° bei 12 mm übergehende Produkt als einheitliche, analysenreine Substanz aufgefangen. Die Ausbeute betrug 31 gr. Das spezifische Gewicht des Körpers fand ich bei 15° C. zu 1,576. Seine Farbe ist wasserhell und sein Geruch erinnert an den des gewöhnlichen Acetals. Er ist in Wasser unlöslich.

Eine Elementaranalyse und eine Brombestimmung nach Carius ergaben folgende Zahlen:

0,3103 gr Substanz lieferten 0,3201 gr CO_2 und 0,1358 gr H_2O.
0,2635 » » » 0,3412 » Bromsilber.

Berechnet für $C_7H_{14}O_2Br_2$			Gefunden
C_7	= 84 =	28,96 %	28,13 %
H_{14}	= 14 =	4,83 »	4,89 »
O_2	= 32 =	11,04 »	
Br_2	= 160 =	55,17 »	55,10 »
Mol. Gew.	= 290 =	100,00 %	

Aus den Analysenresultaten geht zur Genüge das Vorhandensein des gewünschten Acroleindibromidaethylacetals hervor.

Zur Gewinnung dieses Körpers, der noch zu weiteren Versuchen dienen sollte, in grösserem Maassstabe wurden noch 1000 gr des Acroleindibromids mit der berechneten Menge von 5 Mol. absolutem Aethylalkohol und 1¼ Mol. salzs. Formimidoaethylaether in Wechselwirkung gebracht. Diesmal geschah aber die Verarbeitung, da es sich herausgestellt hatte, dass die Verbindung gegen Wasser absolut beständig ist, in etwas anderer Weise. Nach Absaugen des Salmiaks wurde die restirende Aetherlösung mit Wasser gut ausgewaschen.

Zu bemerken ist noch, dass es sich nicht empfiehlt, grössere Mengen als 50 gr des Acroleindibromidacetals auf einmal zu destilliren, da sonst leicht durch Abspalten von Bromwasserstoff Zersetzungen eintreten. Unter gewöhnlichem Druck ist der Körper nicht unzersetzt destillirbar.

b) Methylverbindung.

Es wurden 270 gr Acroleindibromid mit 149 gr salzsaurem Formimidomethylaether ($^5/_4$ Mol.) und 200 gr absolutem Methylalkohol (5 Mol.) in einer starken Kältemischung vereinigt und hierauf längere Zeit gut durchgeschüttelt, bis Salmiak sich auszuscheiden begann. Zur vollständigen Umsetzung blieb das Gemisch noch drei Tage im kühlen Raume stehen. Darauf wurde der Salmiak abgesaugt, das mit Aether verdünnte Filtrat mit Eiswasser ausgewaschen, und die aetherische Lösung über frisch ausgeglühter Pottasche getrocknet. Sodann wurde der Aether durch Dephlegmiren entfernt, und der Rückstand im Vacuum destillirt. Hierbei gingen zunächst wiederum geringe Spuren von Aether und Alkohol über, dann folgte ein ganz unbedeutender Vorlauf, dessen Geruch an Orthoameisenaether erinnerte, und endlich destillirten 220 gr des gewünschten Körpers zwischen 107 und 110° bei 15 mm über. Im Kolben blieb eine braun gefärbte Masse zurück. Die Farbe des Acroleindibromidmethylacetals ist wasserhell. Der Geruch ist dem der entsprechenden Aethylverbindung sehr ähnlich.

Eine Analyse wurde nicht ausgeführt.

5. Darstellung der Aethyl- und Methylacetale des Monobromacroleins. $CH_2 = CBr - CH . (OC_2H_5)_2$ und $CH_2 = CBr - CH . (OCH_3)_2$.

a) Monobromacroleinaethylacetal.

116 gr Dibromacroleinaethylacetal wurden unter starker Kühlung allmählich mit der berechneten Menge 21prozentigen alkoholischen Kalis (106,66 ccm) versetzt, wobei sich reichlich Bromkalium abschied. Um die Reaktion zu vervollständigen, liess ich die Einwirkung der beiden Substanzen aufeinander ein paar Stunden dauern. Dann saugte ich das Bromkalium ab, wusch den Salzkuchen mit Aether nach, schüttelte die Aetherlösung mit Wasser aus, trocknete über Kaliumcarbonat, dephlegmirte den Aether ab und destillirte den Rückstand im Vacuum. Ich erhielt hierbei eine geringe Menge Vorlauf, darauf 43 gr vom Siedepunkt 118—120° bei 120 mm und schliesslich 18 gr, die zwischen 120 und 130° bei 110 mm siedeten.

Eine Elementaranalyse und Brombestimmung der Hauptfraktion ergaben folgende Werthe:

0,3002 gr Substanz lieferten 0,4402 gr CO_2 und 0,1788 gr H_2O.
0,4968 » » » 0.4426 » BrAg.

Berechnet für $C_7H_{13}BrO_2$			Gefunden
C_7	= 84 =	40,19 %	39,99 %
H_{13}	= 13 =	6,22 »	6,61 »
Br	= 80 =	38,27 »	37,90 »
O_2	= 32 =	15,32 »	
Mol. Gew.	= 209 =	100,00 %	

Der Geruch des vorliegenden Körpers gleicht dem des Dibromacroleinaethylacetals. Die Farbe ist wasserhell. Sein spezifisches Gewicht ist bei 15° C. = 1,262. Bei gewöhnlichem Druck siedet die Substanz zwischen 181 und 183° unter ganz geringer Zersetzung.

b) Monobromacroleinmethylacetal.

Zu 60 gr Acroleindibromidmethylacetal (1 Mol.) gab ich unter starker Abkühlung portionsweise 32 ccm 40prozentigen methylalkohol. Kalis (1 Mol.). Zur vollständigen Umsetzung blieb das Gemisch einige Zeit stehen. Dann wurde das reichlich ausgeschiedene Bromkalium abgesaugt und mit Aether ausgewaschen. Nachdem darauf die Aetherlösung mit Wasser kurze Zeit geschüttelt worden war, wurde selbige über Kaliumcarbonat getrocknet und dephlegmirt. Der Rückstand, einer Destillation bei gewöhnlichem Druck unterworfen, lieferte folgende Fraktionen:

I. von 150—153°;
II. » 153—160°, was entschieden die Hauptmenge war;
III. » 160—175°.

Von 175° stieg das Thermometer rasch auf 215°, bei welcher Temperatur völlige Zersetzung unter Bromwasserstoffabspaltung eintrat.

Zur Feststellung eines einheitlichen Siedepunktes und zur Gewinnung analysenreinen Materials wurde Fraktion II noch-

mals vorsichtig destillirt, und zwar wurden von 153—156° 15 gr aufgefangen.

Zwei hiervon ausgeführte Elementaranalysen und eine Brombestimmung ergaben folgende Zahlen:

0,2484 gr Substanz lieferten 0,3 gr CO_2 und 0,1269 gr H_2O.
0,3250 » » » 0,3939 » » » 0,1569 » »
0,4617 » » » 0,4773 » BrAg.

Berechnet für $C_5H_9O_2Br$			Gefunden I.	Gefunden II.
C_5	= 60 =	33,15%	32,94%	33,05%
H_9	= 9 =	4,97 »	5,67 »	5,36 »
O_2	= 32 =	17,69 »		
Br	= 80 =	44,19 »	43,99%	
M. G.	= 181 =	100,00%		

Der Geruch des Monobromacroleinmethylacetals ist dem der entsprechenden Aethylverbindung sehr ähnlich. Seine Farbe ist ebenfalls wasserhell. Das spezifische Gewicht fand ich bei 15°C. zu 1,407.

6. Aethyl- und Methylacetal des Propargylaldehyds. $CH \equiv C - CH.(OC_2H_5)_2$ und $CH \equiv C - CH.(OCH_3)_2$.

a) Aethylverbindung.

27 gr (1 Mol.) Monobromacroleinaethylacetal wurden mit der für $^5/_4$ Mol. berechneten Menge aethylalkohol. Kalis (43,1 ccm 21prozentiger Lösung) langsam unter guter Kühlung versetzt. Sofort schied sich Bromkalium ab. Um die Salzausscheidung zu einer vollständigen zu machen, kochte ich das Ganze noch mehrere Stunden am Rückflusskühler auf dem Wasserbade. Aus der deutlichen Aenderung des Geruches liess sich auf die Entstehung eines neuen Produktes schliessen. Nach dem Erkalten des Gemisches saugte ich das Bromkalium ab, wusch letzteres mit Aether nach und schüttelte die aetherische Lösung mit Eiswasser aus, um die gelösten Kalisalze zu beseitigen. Darauf wurde die aetherische Lösung über geglühter Pottasche getrocknet, der Aether durch Dephlegmiren entfernt, und der

Rückstand unter gewöhnlichem Druck destillirt. Zwischen 135 und 145° ging die Hauptmenge über. Diese Fraktion, noch einmal vorsichtig für sich rektifizirt, ergab als Siedepunkt 139—141°.

Eine Analyse hatte folgendes Resultat:

0,3572 gr Substanz lieferten 0,8588 gr CO_2 und 0,3030 gr H_2O.

Berechnet für $C_7H_{12}O_2$			Gefunden
C_7	= 84 =	65,62 %	65,57 %
H_{12}	= 12 =	9,38 »	9,43 »
O_2	= 32 =	25,00 »	
Mol. G.	= 128 =	100,00 %	

Das spezifische Gewicht des Propargylaldehydaethylacetals beträgt bei 15° C. 0,9025. Sein Geruch erinnert schwach an Kampher und ist zugleich süsslich. Die Farbe ist wasserhell. Brom war auf Grund einer Prüfung in dem Produkt nicht mehr vorhanden.

Das vorbeschriebene Acetal kann auch direkt aus Acroleindibromidaethylacetal erhalten werden, wie folgender Versuch zeigt:

Auf 37 gr der Dibromverbindung liess ich eine drei Molekülen entsprechende Menge alkohol. Kalis zunächst unter starker Abkühlung, dann bei gewöhnlicher Temperatur einwirken. Zur Vollendung der Umsetzung wurde die Mischung noch längere Zeit am Rückflusskühler auf dem Wasserbade gekocht. Nach dem Erkalten ging ich an die Verarbeitung, die diesmal aber, da es sich herausgestellt hatte, dass bei der Destillation des nach Entfernung des Aethers verbleibenden Rückstandes schon mit dem Aethylalkohol eine ziemliche Menge des Acetals überging, in etwas anderer Weise geschah. Zur Gewinnung dieses Theiles fügte ich den Vorläufen — etwa bis 130° — reichlich geschmolzenes Calciumchlorid zu, welches ja bekanntlich mit Aethylalkohol die feste Verbindung $CaCl_2 + 4C_2H_5.OH$ bildet. Hiervon bereitete die Trennung des Acetals aber keine Schwierigkeit, indem einfach ausgeäthert, der Aether durch Dephlegmiren beseitigt, und der Rückstand fraktionirt wurde. Auf diese Weise erhielt ich fast ganz reines Produkt.

Von dem Propargylaldehydaethylacetal gelang es mir auch, durch Ersatz des vertretbaren Wasserstoffatoms durch Metalle, Salze herzustellen. Indess war die Silberverbindung die einzige, welche krystallinisch und zwar in feinen, sammtglänzenden Nädelchen ausfiel, und daher auch analysirt wurde.

Silbersalz des Propargylaldehydaethylacetals

$$CAg \equiv C - C \lessgtr \begin{matrix} H \\ (OC_2H_5)_2 \end{matrix}.$$

Zur Darstellung desselben wurde das vorbeschriebene Acetal in der doppelten Menge absoluten Alkohols gelöst und mit ammoniakalischer Silbernitratlösung in geringem Ueberschuss versetzt. Der entstandene weisse Niederschlag wurde von der überstehenden Flüssigkeit durch scharfes Absaugen getrennt. Sodann wurde mit Wasser, Alkohol und Aether successive nachgewaschen und einige Stunden ins Vacuum über Schwefelsäure gestellt. Explosive Eigenschaften hat die Silberverbindung nicht; sie brennt vielmehr — auf Platinblech über die Flamme gebracht — ruhig ab.

Eine Elementaranalyse und Silberbestimmung ergaben folgende Zahlen:

0,4958 gr Substanz lieferten 0,6476 gr CO_2 und 0,2159 gr H_2O.
0,3771 » » » 0,2285 » AgCl (nach Carius).

Berechnet für $CAg \equiv C - CH.(OC_2H_5)_2$			Gefunden
C_7	= 84 =	35,75 %	35,62 %
H_{11}	= 11 =	4,68 »	4,83 »
Ag	= 108 =	45,95 »	45,60 »
O_2	= 32 =	13,62 »	
M. G.	= 235 =	100,00 %	

Ein Versuch — durch Wechselwirkung zwischen Jodmethyl und dem Silbersalz des Propargylaldehydacetals die letzterem homologe Butargylverbindung

$$CH_3 - C \equiv C - CH.(OC_2H_5)_2$$

zu erhalten — führte zu keinem Resultate.

b) Methylverbindung.

Zur Gewinnung dieses Körpers ging ich direkt von 75 gr Acroleindibromidmethylacetal aus und liess auf dieselben in der Kälte die für 3 Moleküle berechnete Menge 120,11 ccm 40prozentigen methylalkohol. Kalis einwirken. Um die Reaktion zu vervollständigen, wurde das Gemisch noch einige Stunden am Rückflusskühler auf dem Wasserbade in gelindem Sieden erhalten. Das Umsetzungsprodukt wurde nach dem Erkalten auf die beim Propargylaldehydaethylacetal ausführlich beschriebene Weise verarbeitet. Bei der schliesslichen Destillation erhielt ich folgende Fraktionen:

1. bis 80° etwa 11 ccm,
2. » 90° » 4,5 »
3. » 100° » 2,5 »
4. » 110° » 3 »
5. » 120° » 9 »
6. » 170° » 2,5 »

Die Fraktionen 1 bis 4 wurden, da selbige schon einen stark kampherartigen Geruch zeigten, zwecks Entfernung des beigemengten Alkohols mit geschmolzenem Chlorcalcium versetzt und hiermit mehrere Tage in Berührung gelassen. Darauf wurde das Acetal mit Aether extrahirt. Nach Verjagung des Aethers am Hempel'schen Dephlegmator wurde der Rückstand mit Fraktion 5 vereinigt und nochmals vorsichtig fraktionirt. Als analysenreines Produkt erhielt ich 7 gr, die bei 110° konstant siedeten.

Eine Verbrennung ergab folgendes Resultat:

0,1609 gr Substanz lieferten 0,3535 gr CO_2 und 0,1220 gr H_2O.

Berechnet für $CH \equiv C - CH.(OCH_3)_2$			Gefunden
C_5 =	60 =	60%	59,92%
H_8 =	8 =	8 »	8,42 »
O_2 =	32 =	32 »	
M. G. =	100 =	100%	

Das spezifische Gewicht des Körpers ist bei 15° C. = 0,946. Geruch und Farbe sind dieselben wie die der entsprechenden Aethylverbindung. Das Silbersalz ist auch hier darstellbar,

doch musste von einer Analyse desselben Abstand genommen werden, da es sich beim Trocknen im Exsiccator über Schwefelsäure wie auch über Kalihydrat jedesmal infolge Zersetzung schnell braun färbte.

7. Propargylaldehyd $CH \equiv C - COH$.

9 gr Propargylaldehydaethylacetal wurden mit der dreifachen Menge verdünnter Schwefelsäure versetzt und etwa eine Stunde am Rückflusskühler auf dem Drahtnetz gelinde gekocht. Darauf wurde aus dem siedenden Wasserbade am absteigenden Kühler abdestillirt. Das so erhaltene Destillat bestand theils aus Alkohol, welcher reichlich die Hauptmenge war, theils aus einem durch seinen unangenehm stechenden Geruch an Acrolein erinnernden Produkte. Durch Hinzufügen von geschmolzenem Calciumchlorid versuchte ich eine Trennung der beiden Substanzen zu erreichen, welche jedoch, da das Gemisch sich in eine homogene, dickflüssige, braune Masse verwandelt hatte, nicht gelang.

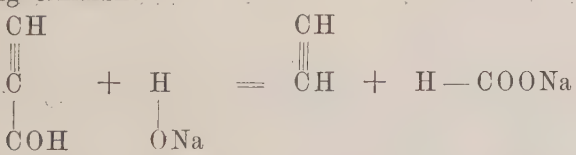
Ein anderes Mal suchte ich die Scheidung des Alkohols von dem stechend riechenden Körper, der zweifelsohne der gewünschte Aldehyd war, zu bewerkstelligen, indem ich zu dem Gemisch der beiden Substanzen eine genügende Menge ammoniakalischen Silbernitrats gab. Hierdurch erhielt ich ein weiss ausfallendes, sich nach wenigen Sekunden gelbbraun färbendes Salz, welches von dem Alkohol scharf abgesaugt und zur gänzlichen Entfernung desselben noch mit Wasser nachgewaschen wurde. Eine kleine Menge dieser festen Verbindung gut getrocknet, detonirte beim Erwärmen sehr heftig. Die noch feuchte Hauptmasse des Salzes versuchte ich darauf mit verdünnter Salzsäure in der Wärme zu zersetzen, um so den freien Propargylaldehyd zu gewinnen, was aber nicht zum gewünschten Ziele führte.

Dagegen war ein in folgender Weise angestellter Versuch zur Trennung des Alkohols vom Propargylaldehyd von Erfolg gekrönt.

Auf das das Alkohol-Aldehydgemisch enthaltende Kölbchen wurde ein langer, mit Glasperlen gefüllter Destilliraufsatz ge-

setzt und dieser durch ein gebogenes Glasrohr mit einem absteigenden, langen Kühler verbunden. An dem oberen Ende des Aufsatzrohres befand sich ein Thermometer, um die Temperatur der übergehenden Dämpfe konstatiren zu können. Wurde nun das Kölbchen auf dem Wasserbade erhitzt, so stieg das Thermometer schnell auf 57°, bei welcher Temperatur die Flüssigkeit zu sieden begann, und erreichte, allmählich auf 64° steigend, hierbei sein Maximum. Infolge des langen Destilliraufsatzes ging der Alkohol nicht mit über, sondern blieb vielmehr als Rückstand im Kölbchen zurück. So gelang also eine vollständige Trennung des Aldehyds von dem Alkohol. Da der Propargylaldehyd der erste Aldehyd mit dreifacher Kohlenstoffbindung und bis jetzt noch nicht bekannt ist, so mögen hier einige seiner von mir beobachteten Eigenschaften folgen.

Derselbe stellt ein zwischen 59 und 61° siedendes, farbloses, stechend riechendes und die Augen heftig angreifendes Liquidum dar. Beim Stehen an der Luft färbt er sich verhältnissmässig schnell gelb. Gleich dem Acrolein ist auch er in dem mehrfachen Volumen Wasser löslich. In dieser Lösung gibt er mit Natronlauge die charakteristische Gelbfärbung, wie Aldehyde sie bekanntlich in den meisten Fällen mit alkalischen Lösungen erzeugen. Zu gleicher Zeit tritt ein Aufkochen der Mischung ein, und es entweicht ein mit stark russender Flamme brennendes Gas, welches in ammoniakalische Silbernitratlösung geleitet, den gelblich-weissen Acetylensilberniederschlag gab, wodurch es zur Genüge als Acetylen identifizirt wurde. Der sich hierbei abspielende Vorgang lässt sich durch die folgende Gleichung erklären:



Der Nachweis der entstandenen Ameisensäure wurde gleichfalls geführt. Hierzu wurde die alkalische Flüssigkeit mit verdünnter Schwefelsäure übersättigt und dann der Destillation unterzogen. Das wässerige, stark sauer reagirende Destillat

gab, sowohl mit Silbernitratlösung als auch Quecksilberoxyd versetzt, die für die Ameisensäure charakteristischen Reaktionen.

Mit ammoniakalischer Silbernitratlösung liefert der Propargylaldehyd sofort einen anfänglich weissen, später gelblichbraun werdenden Niederschlag. Im trockenen Zustand explodirte letzterer beim Erwärmen mit grosser Vehemenz. Wird das Silbersalz mit Alkohol gekocht, so tritt bald Braun- und schliesslich Schwarzfärbung ein. Hierbei war ein Silberspiegel nicht zu konstatiren.

Mit ammoniakalischer Kupferchlorürlösung entsteht ein rothbrauner, flockiger, ebenfalls explosibler Niederschlag.

Mit Natriumbisulfitlösung versetzt, schwimmt der Aldehyd zuerst auf derselben und löst sich erst nach dem Umschütteln unter Erwärmen in der sauren Flüssigkeit klar auf. Eine feste Doppelverbindung liess sich selbst durch Einstellen der Lösung in Eis nicht erhalten.

Concentrirte Schwefelsäure wirkt sehr heftig unter bedeutender Wärmeentwicklung ein, wobei nach einiger Zeit Verkohlung eintritt.

Phenylhydrazin bewirkt unter Temperaturerhöhung die Bildung eines sogar in Kältemischung nicht fest werdenden öligen Körpers.

Essigsaures Hydrazin liefert einen gelben, gut krystallisirenden Niederschlag.

Anilin gibt ein anfangs öliges, aber schnell erstarrendes orangegelbes Anilid. Dasselbe ist leicht löslich in Alkohol, fällt aber auch auf Zusatz von Wasser nicht mehr aus. In Wasser ist es ebenfalls löslich und scheidet sich aus demselben — aber erst nach längerem Stehen — in mikroskopisch kleinen Nädelchen wieder aus.

Brom wird unter Erwärmen von dem Propargylaldehyd begierig absorbirt, wobei ein farbloses, dickes, auch in Kältemischung nicht erstarrendes Oel entsteht.

III. Derivate des Crotonaldehyds CH_3 CH CH COH.

1. Darstellung von Crotonaldehyd und hieran anschliessend Ausmittlung eines ähnlichen Verfahrens zur Darstellung von Aethylidenaceton $CH_3 — CO — CH = CH — CH_3$.

Die Darstellung des Crotonaldehyds geschah bis zur Gewinnung von Aldol nach einem von Claisen und Niegemann[1]) angegebenen Verfahren, indem zunächst frisch destillirter Acetaldehyd mit Cyankalium durch Stehenlassen in der Kälte zu Aldol kondensirt wurde. Dieses wurde, um Polymerisirung zu verhindern, direkt nach einer von Erdmann[2]) gegebenen Vorschrift weiter verarbeitet. Nach derselben wird der Aldolrückstand über freier Flamme durch Destillation bei gewöhnlichem Druck mit einem 40 cm langen Aufsatze zersetzt. Das sich in einer Vorlage ansammelnde Destillat bestand aus Crotonaldehyd und Wasser. Zur Entfernung des letzteren wurde dem Gemisch reichlich geschmolzenes Calciumchlorid beigefügt. Durch nunmehrige fraktionirte Destillation wurde der Crotonaldehyd ganz rein gewonnen.

In ganz analoger Weise wie Aldol durch direktes Erhitzen über freier Flamme mit aufgesetztem Steigrohr in Crotonaldehyd und Wasser gespalten werden konnte, gelang mir auch die Gewinnung von Aethylidenaceton aus Hydracetylaceton gemäss der Gleichung:

$$CH_3—CO—CH_2—CH(OH)—CH_3 = CH_3—CO—CH=CH—CH_3 + H_2O.$$

32 gr Hydracetylaceton wurden in der beschriebenen Weise erhitzt. Die Temperatur stieg während der Destillation nur auf 126°, woraus geschlossen werden konnte, dass eine Zerlegung im Sinne obiger Gleichung stattgefunden hatte. Das in dem Destillate enthaltene Wasser wurde durch Stehenlassen über geschmolzenem Chlorcalcium beseitigt. Der flüssige Rückstand, einer vorsichtigen Destillation unterworfen, lieferte 8 gr reines, farbloses Aethylidenaceton vom Siedepunkte 121 bis 122°. Diese Methode verdient vor den von Niegemann[3])

[1]) Ausführliches über Crotonaldehyd siehe Niegemann's Dissertation. Rostock 1894. S. 14 u. 15.

[2]) Erdmann: Herstellung organ. Praeparate. S. 135.

[3]) Niegemann's Dissertation pag. 19 u. f.

beschriebenen Darstellungsweisen infolge seiner Einfachheit entschieden den Vorzug.

2. Einwirkung von salzsaurem Formimidoaethylaether auf Crotonaldehyd. (Aethylacetal des β-Aethoxybutrylaldehyds $CH_3 - CH.(OC_2H_5) - CH_2 - CH.(OC_2H_5)_2$.)

25 gr (1 Mol.) Crotonaldehyd wurden unter guter Kühlung und häufigem Umschütteln mit 49 gr salzsaurem Formimidoaethylaether (5/4 Mol.) und 82 gr absolutem Aethylalkohol (5 Mol.) versetzt und 4 Tage über Eis gut verschlossen stehen gelassen. Darauf wurde der gebildete Salmiak abgesaugt und mit einer reichlichen Menge Aether gewaschen. Die aetherische Acetallösung wurde nun mit Eiswasser geschüttelt, um auch die letzten Salmiakpartikelchen zu beseitigen, und sodann über geglühtem Kaliumcarbonat getrocknet. Der nach dem Abdephlegmiren des Aethers verbleibende Rückstand wurde im Vacuum destillirt, wobei ich nach einem kleinen Vorlauf 38 gr einer zwischen 90 und 95° bei 23 mm siedenden Substanz erhielt. Zur vollständigen Reinigung wurden diese nochmals im Vacuum rektifizirt und lieferten hierdurch schliesslich ein ganz einheitliches, wasserhelles Liquidum vom Siedepunkte 73—74° bei 14 mm.

Zwei Analysen desselben ergaben folgende Werthe:
0,2430 gr Substanz lieferten 0,5593 gr CO_2 und 0,2511 gr H_2O.
0,2709 » » » 0,6246 » » » 0,2792 » »

Berechnet für $C_{10}H_{22}O_3$			Gefunden I.	Gefunden II.
C_{10}	= 120 =	63,16%	62,77%	62,88%
H_{22}	= 22 =	11,58 »	11,48 »	11,45 »
O_3	= 48 =	25,26 »		
M. G.	= 190 =	100,00%		

Wie aus den Analysenresultaten hervorgeht, lag auch hier statt des Aethylacetals vom Crotonaldehyd

$$CH_3 - CH = CH - CH(OC_2H_5)_2$$

das durch Alkoholanlagerung an die Kohlenstoffdoppelbindung entstandene, dem β-Aethoxypropionaldehydaethylacetal homologe Acetal des β-Aethoxybutrylaldehyds vor.

Dasselbe ist, wie schon eben erwähnt, eine farblose Flüssigkeit von angenehm erfrischendem Geruch. Seine Löslichkeit in Wasser ist sehr gering. Das spezifische Gewicht beträgt bei 15° C. 0,8875.

Eine gleich zusammengesetzte Verbindung wie die eben beschriebene ist früher schon von Newsbury und Calkin[1]) durch Erhitzen von Crotonaldehyd mit Alkohol bei Gegenwart von Eisessig erhalten worden.

3. Versuch zur Darstellung des Acetals von Dibrombutrylaldehyd $CH_3 — CH . Br — CH . Br — CH . (OC_2H_5)_2$.

Das hierfür nöthige Dibromid des Crotonaldehyds wurde in ganz analoger Weise wie das Acroleindibromid dargestellt.

Zu 32 gr Crotonaldehyd, in der fünffachen Menge Schwefelkohlenstoff gelöst, liess ich unter beständigem Umschütteln in einer Kältemischung die erforderliche Menge Brom (70 gr), welche mit dem gleichen Volumen Schwefelkohlenstoff verdünnt war, langsam einfliessen. Schliesslich zeigte die Flüssigkeit durch schwachrothe Färbung einen geringen Ueberschuss von Brom an. Darauf wurde der Schwefelkohlenstoff abdestillirt. Von einer Vacuumdestillation des verbleibenden Rückstandes nahm ich Abstand, nachdem sich bei einem Vorversuche die Verbindung als durchaus undestillirbar herausgestellt hatte. Ich benutzte vielmehr das Dibromid des Crotonaldehyds, so wie es nach Entfernung des Schwefelkohlenstoffs restirte, um dasselbe mit salzsaurem Formimidoaether in Wechselwirkung zu bringen.

82,14 gr (1 Mol.) der Dibromverbindung wurden unter guter Kühlung mit 50 gr (1 1/4 Mol.) salzs. Formimidoaethylaether und 82,14 gr (5 Mol.) absolutem Aethylalkohol langsam versetzt und einige Zeit geschüttelt. Das Gemisch blieb dann 3 1/2 Tage bei 0° gut verschlossen stehen. Zur Isolirung des Reaktionsproduktes wurde das Ganze kurze Zeit mit Eiswasser geschüttelt, wodurch der Salmiak in Lösung ging. Das hieraus wiederholt mit Aether extrahirte Acetal wurde sodann über geglühter

[1]) American Chemical Journal XII., p. 524.

Pottasche getrocknet, und der Aether durch Dephlegmiren beseitigt. Jedoch trat bei dem Versuch, den verbleibenden Rückstand im Vacuum zu destilliren, vollständige Zersetzung unter Verharzung der gesammten Masse ein.

IV. Derivate des Zimmtaldehyds $C_6H_5 - CH = CH - COH$.

1. Einwirkung von salzsaurem Formimidoaethyl- und methylaether auf Zimmtaldehyd. (Zimmtaldehydaethyl- und methylacetal $C_6H_5 - CH = CH - CH.(OC_2H_5)_2$ u. $C_6H_5 - CH = CH - CH.(OCH_3)_2$.)

a) Zimmtaldehydaethylacetal.

Der erforderliche Zimmtaldehyd wurde aus einem garantirt 98% Aldehyd enthaltenden Cassiaöl — bezogen von Schimmel & Cie., Leipzig — durch Reinigen mittelst der Natriumbisulfitverbindung gewonnen.

30 gr dieses so gereinigten Aldehyds vom Siedepunkt 128—130° bei 20 mm wurden mit 52,3 gr absol. Aethylalkohol (5 Mol.) und 32 gr salzs. Formimidoaethylaether (5/4 Mol.) unter guter Abkühlung und kräftigem Umschütteln versetzt und mehrere Tage stehen gelassen. Aufgearbeitet wurde in bekannter Weise. Der nach Entfernung des Aethers verbleibende Rückstand wurde im Vacuum destillirt. Hierbei gingen nach einem unbedeutenden Vorlauf 24 gr eines ganz einheitlich erscheinenden Produktes zwischen 140 und 142° bei 12 mm über. Der im Kolben restirende feste Rückstand war sehr minimal.

Eine Analyse hatte folgendes Ergebniss:

0,1792 gr Substanz lieferten 0,5006 gr CO_2 und 0,1384 gr H_2O.

Berechnet für $C_6H_5 - CH = CH - C \begin{cases} H \\ OC_2H_5 \\ OC_2H_5 \end{cases}$			Gefunden
C_{13}	= 156 =	75,73%	76,18%
H_{18}	= 18 =	8,74 »	8,58 »
O_2	= 32 =	15,53 »	
M. G.	= 206 =	100,00%	

Das Zimmtaldehydaethylacetal ist ein hellgelbliches Liquidum von angenehmem, an Zimmtaldehyd erinnerndem Geruche. Sein spezifisches Gewicht fand ich bei 15°C. zu 0,981.

Von dieser Verbindung versuchte ich das Dibromid herzustellen und verfuhr hierzu in folgender Weise.

15 gr Acetal wurden mit der gleichen Menge Chloroform verdünnt, und hierzu die berechnete Menge Brom (1 Mol. = 11,65 gr) — gleichfalls in Chloroform gelöst — unter Eiskühlung und Umschütteln aus einem Tropftrichter langsam einfliessen gelassen. Das Ganze hatte, nachdem alles Brom zugegeben war, eine röthliche Färbung angenommen, welche aber nach einigen Stunden in hellgelb übergegangen war. Das Chloroform wurde durch Abdunsten im Vacuum entfernt, wobei als Rückstand eine krystallinische Masse blieb, welche aber infolge geringer Beständigkeit keine übereinstimmenden Analysenresultate gab.

b) Zimmtaldehydmethylacetal.

Auf 27 gr Zimmtaldehyd wurden in der Kälte mehrere Tage 25 gr (5/4 Mol.) salzs. Formimidomethylaether und 33 gr (5 Mol.) absol. Methylalkohol einwirken gelassen. Dann wurde aufgearbeitet, was in der gewöhnlichen Weise geschah. Der Rückstand, welcher nach dem Abdephlegmiren des Aethers noch blieb, wurde einer Destillation im Vacuum unterzogen und lieferte nach einem kleinen Vorlaufe 21 gr eines einheitlichen zwischen 125 und 127° bei 11 mm siedenden Körpers.

Eine Analyse desselben ergab folgende Zahlen:
0,1698 gr Substanz lieferten 0,462 gr CO_2 und 0,1256 gr H_2O.

Theorie für $C_6H_5 — CH = CH — CH.(OC_2H_5)_2$		Versuch
$C_{11} = 132 =$	74,16%	74,20%
$H_{14} = 14 =$	7,86 »	8,21 »
$O_2 = 32 =$	17,98 »	
M. G. = 178 =	100,00%	

Diese Verbindung ist — was Farbe und Geruch betrifft — dem entsprechenden Aethylacetal sehr ähnlich. Das spezifische Gewicht ist bei 15° C. = 1,023. Das hiervon gleichfalls hergestellte Dibromid ist ein unschön aussehendes, dunkel ge-

färbtes Oel, welches auch nach längerer Zeit nicht fest wurde. Aus diesem Grunde wurde eine Analyse des Körpers nicht gemacht.

2. Entsprechende Derivate des Monobromzimmtaldehyds.
($C_6H_5—CH=CBr—CH.(OC_2H_5)_2$ u. $C_6H_5—CH=CBr—CH.(OCH_3)_2$.)

a) Monobromzimmtaldehydaethylacetal.

39 gr Monobromzimmtaldehyd, welche nach der Vorschrift von Zincke und Hagen[1]) direkt aus Cassiaöl gewonnen worden waren, wurden mit 25,3 gr (5/4 Mol.) salzs. Formimidoaethylaether und 42,5 gr (5 Mol.) absol. Aethylalkohol in Wechselwirkung gebracht, und zwar geschah die Vereinigung unter starkem Kühlen und häufigerem Durchschütteln. Die Reaktion erfolgte sehr bald, was sich durch eine reichliche Salmiakausscheidung zu erkennen gab. Zur vollständigen Umsetzung jedoch liess ich die Einwirkung der Komponenten aufeinander noch mehrere Tage dauern. Dann saugte ich vom Salmiak ab, wusch das Filtrat mit Wasser und entzog durch Ausäthern der wässerigen Mischung das Acetal. Die über Kaliumcarbonat getrocknete Aetherlösung wurde nun dephlegmirt, und der hierbei verbleibende Rückstand im Vacuum fraktionirt. Auf einen unbedeutenden Vorlauf folgten 45 gr, die konstant zwischen 170 und 171° bei 15 mm siedeten.

Die Resultate einer hiervon ausgeführten Kohlenwasserstoffbestimmung und Brombestimmung sind folgende:
0,3395 gr Substanz lieferten 0,6835 gr CO_2 und 0,1867 gr H_2O.
0,3858 » » » 0,2555 » BrAg.

Berechnet für $C_{13}H_{17}O_2Br$			Gefunden
C_{13}	= 156 =	54,74%	54,90%
H_{17}	= 17 =	5,96 »	6,10 »
O_2	= 32 =	11,23 »	
Br	= 80 =	28,07 »	28,18 »
M. G.	= 285 =	100,00%	

Die Farbe des Monobromzimmtaldehydaethylacetals ist hellgelb. Einen besonders charakteristischen Geruch besitzt es nicht. Das spezifische Gewicht ist bei 15° C. = 1,266.

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. XVIII, p. 1815.

b) Monobromzimmtaldehydmethylacetal.

Das Monobromzimmtaldehydmethylacetal wurde in ganz analoger Weise wie die entsprechende Aethylverbindung aus 30 gr (1 Mol.) Monobromzimmtaldehyd, 17 gr (5/4 Mol.) salzs. Formimidomethylaether und 22,8 gr (5 Mol.) absol. Methylalkohol erhalten. Die Ausbeute des zwischen 160 und 161° bei 15 mm siedenden Methylacetals betrug 32 gr.

Eine Elementaranalyse und eine Brombestimmung ergaben folgende Zahlen:

0,4015 gr Substanz lieferten 0,7623 gr CO_2 und 0,1865 gr H_2O.
0,3669 » » » 0,2661 » BrAg.

$C_6H_5 - CH = CBr - CH.(OCH_3)_2$	Theorie für	Versuch
C_{11} = 132 =	51,36 %	51,71 %
H_{13} = 13 =	5,06 »	5,16 »
O_2 = 32 =	12,45 »	
Br = 80 =	31,13 »	30,86 »
M. G. = 257 =	100,00 %	

Auch dieses Monobromzimmtaldehydderivat ist schwach gelblich gefärbt und ohne Geruch. Sein spezifisches Gewicht beträgt bei 15° C. 1,358.

3. Darstellung der Aethyl- und Methylacetale des Phenylpropargylaldehyds. $C_6H_5 - C \equiv C - CH.(OC_2H_5)_2$ und $C_6H_5 - C \equiv C - CH.(OCH_3)_2$.

a) Aethylverbindung.

21 gr (1 Mol.) Monobromzimmtaldehydaethylacetal wurden mit 21,7 ccm 26prozentigen aethylalkohol. Kalis — entsprechend 5/4 Mol. — drei Stunden lang auf dem Drahtnetz am Rückflusskühler gekocht, wodurch sich reichlich Bromkalium abgeschieden hatte. Nach dem Erkalten wurde letzteres abgesaugt und gut mit Aether nachgewaschen. Hierauf wurde die ätherische Acetallösung behufs Beseitigung der überschüssigen alkohol. Kalilauge und des noch etwa abgeschiedenen Kaliumbromids mit Eiswasser durchgeschüttelt Alsdann wurde die Aetherlösung abgehoben, über geglühter Pottasche getrocknet und durch Dephlegmiren eingeengt. Das restirende Produkt

wurde im Vacuum destillirt, wobei nach einem kleinen Vorlauf die Hauptmenge sehr konstant zwischen 147 und 149° bei 14 mm, ohne im Kolben einen Rückstand zu lassen, überging. Ein Bromgehalt war in dieser Verbindung nicht mehr zu konstatiren.

Eine Elementaranalyse des Phenylpropargylaldehydaethylacetals hatte folgendes Ergebniss:

0,1224 gr Substanz gaben 0,3435 gr CO_2 und 0,0868 gr H_2O.

Berechnet für $C_{13}H_{16}O_2$			Gefunden
C_{13}	= 156 =	76,47 %	76,54 %
H_{16}	= 16 =	7,84 »	7,88 »
O_2	= 32 =	15,69 »	
Mol. Gew.	= 204 =	100,00 %	

Das Acetal ist ein schwach gelblich gefärbtes Oel ohne besonderen Geruch. Sein spezifisches Gewicht fand ich bei 15° C. zu 1,0025. Auch bei gewöhnlichem Druck ist dasselbe fast unzersetzt destillirbar. Der Siedepunkt liegt hierbei zwischen 272 und 274°. (Thermometer bis 200° im Dampf.)

b) Methylverbindung.

Das entsprechende Phenylpropargylaldehydmethylacetal gewann ich durch mehrstündiges Kochen von 21 gr (1 Mol.) Monobromzimmtaldehydmethylacetal und 26,3 ccm 26 prozentigen methylalkohol. Kalis (1½ Mol.) auf dem Drahtnetz am Rückflusskühler. Aufgearbeitet wurde wie bei der Aethylverbindung. Durch einmalige Vacuumdestillation isolirte ich schliesslich 13 gr reines, einheitliches Produkt vom Siedepunkt 131 und 132° bei 12 mm.

Das Resultat einer Elementaranalyse war folgendes:

0,1505 gr Substanz lieferten 0,4137 gr CO_2 und 0,0926 gr H_2O.

Berechnet für $C_6H_5-C\equiv C-CH.(OCH_3)_2$			Gefunden
C_{11}	= 132 =	75 %	74,96 %
H_{12}	= 12 =	6,82 »	6,84 »
C_2	= 32 =	18,18 »	
M. G.	= 176 =	100,00 %	

Das Phenylpropargylaldehydmethylacetal stellt sich dar als ein schwach gelbliches, geruchloses Oel vom spezifischen Gewicht 1,04 bei 15° C.

4. Freier Phenylpropargylaldehyd $C_6H_5 — C \equiv C — COH$.

Der Versuch zur Gewinnung desselben wurde mit 20 gr Phenylpropargylaldehydaethylacetal angestellt, welche mit der fünffachen Gewichtsmenge 25prozentiger Schwefelsäure versetzt und dann etwa eine Stunde lang am Rückflusskühler, bis das auf der Schwefelsäure schwimmende Oel eine rothbraune Färbung angenommen hatte, gekocht wurden. Um den Aldehyd zu isoliren, leitete ich einen Strom von Wasserdämpfen durch das Gemisch, mit welchem der Aldehyd leicht überging. In der Vorlage sammelte er sich dann als farblose Oelschicht, unter dem Wasser schwimmend, an. Zur Trennung von letzterem wurde, nachdem zuvor das noch sauer reagirende Destillat mit Sodalösung alkalisch gemacht worden war, ausgeäthert. Die über ausgeglühtem Kaliumcarbonat getrocknete Aetherlösung wurde sodann durch Abdestilliren am Dephlegmator konzentrirt, und der hierdurch verbleibende Rückstand zur vollständigen Trocknung noch $1^1/_2$ Tage im Vacuum über Schwefelsäure stehen gelassen. Das Resultat einer hiervon gemachten Kohlenwasserstoffbestimmung belehrte mich aber, dass der Aldehyd noch nicht ganz frei von Acetal war.

Um eine grössere Menge Rohaldehyd zur Ueberführung in die Natriumbisulfitverbindung behufs vollständiger Reingewinnung des Aldehyds zu Gebote zu haben, wurden noch weitere 20 gr Phenylpropargylaldehydaethylacetal auf die eben beschriebene Weise mit Schwefelsäure behandelt. Die in den beiden Versuchen erhaltenen, noch nicht ganz reinen Aldehydmengen wurden darauf vereinigt, in der $2^1/_2$fachen Menge absol. Aethylalkohol gelöst und mit einer etwa 40prozentigen Natriumbisulfitlösung in der Kälte und unter gutem Durchschütteln versetzt, wobei sich unter spontaner Wärmeentwicklung sofort die feste Doppelverbindung abschied. Zur Entfernung etwa im Ueberschuss vorhandenen Natriumbisulfits wurde zunächst

mit absolutem Alkohol, schliesslich mit Aether ausgewaschen. Dann strich ich die feste Masse auf poröse Thonteller und liess sie einige Zeit im Vacuum über Schwefelsäure stehen. Die Zersetzung des staubtrocken gewordenen Pulvers nahm ich mit verdünnter Schwefelsäure vor und trieb aus diesem Gemisch mit Wasserdämpfen den Aldehyd leicht ab. Das sauer reagirende Destillat wurde nun alkalisch gemacht. Zur Trennung vom mit übergerissenen Wasser wurde ausgeäthert, und die Aetherlösung über geglühter Pottasche getrocknet. Nach Abdephlegmiren des Aethers wurde der verbleibende Rückstand im Vacuum destillirt und lieferte so eine einheitliche, zwischen 117 und 119° bei 17 mm konstant siedende Substanz. Der Ausfall zweier Elementaranalysen bestätigte die Reinheit des gewonnenen Aldehyds:

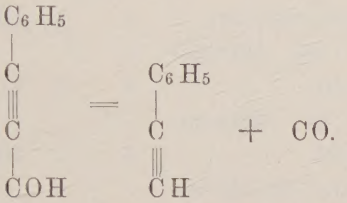
0,2326 gr Substanz lieferten 0,7056 gr CO_2 und 0,1020 gr H_2O.
0,2983 » » » 0,9055 » » » 0,1302 » »

Berechnet für $C_6H_5-C\equiv C-COH$			Gefunden	
C_9	= 108 =	83,08%	82,73%	82,78%
H_6	= 6 =	4,61 »	4,87 »	4,85 »
O	= 16 =	12,31 »		
M. G.	= 130 =	100,00%		

Als für den Phenylpropargylaldehyd charakteristische Eigenschaften sind von mir folgende konstatirt worden:

Derselbe ist eine hellgelbe Flüssigkeit vom spezifischen Gewicht 1,065 bei 15° C. Sein Geruch erinnert an den des Zimmtaldehyds, ist aber dabei stechend. Im Vacuum ist der Aldehyd unzersetzt destillirbar. Unter gewöhnlichem Druck über freier Flamme gekocht, hat es zunächst den Anschein, als ob er als solcher siedete. Nach ein paar Sekunden jedoch färbt er sich schon dunkelbraun und spaltet ein Gas ab, welches durch seine Brennbarkeit mit blauer Flamme als Kohlenoxyd identifizirt wurde. Während dieses Vorgangs siedet die Flüssigkeit auch noch nach Wegnahme des Brenners geraume Zeit weiter, wird immer dickflüssiger und ist beim Erkalten in eine ziemlich feste, schmierige Masse übergegangen.

Die Zersetzung des Aldehyds dürfte nach folgender Gleichung vor sich gehen:



Mit Phenylhydrazin reagirt der Aldehyd in der Weise, dass unter Wasserabscheidung und Erwärmung ein gelbes, öliges Produkt, welches auch in Kältemischung nicht erstarrt, entsteht.

Mit Natriumbisulfitlösung versetzt, erstarrt er schon nach kurzem Schütteln zu einer weissen krystallinischen Masse.

Ammoniakalisches Silbernitrat, in wenigen Tropfen Alkohol gelöst, bewirkt beim Kochen mit einer kleinen Menge des Aldehyds sehr rasch eine reichliche Ausscheidung von metallischem Silber. Dieselbe Erscheinung tritt auch schon beim längeren Stehenlassen in der Kälte ein. Ein Silberspiegel war in keinem der beiden Fälle wahrnehmbar.

Mit Anilin versetzt, entsteht momentane Erwärmung und reichliche Ausscheidung von Wassertropfen in dem öligen Produkt, welches selbst durch Einstellen in Kältemischung nicht fest wird.

Concentrirte Schwefelsäure wirkt sehr heftig auf den Aldehyd unter bedeutender Temperaturerhöhung und Abscheidung von Kohle ein.

Eine Oxydation durch Stehenlassen an der Luft scheint auch nach längerer Zeit, etwa 6 Wochen, nicht einzutreten, da sich keine Spur von festen Theilchen abgeschieden hatte.

Umstehende Zusammenstellung möge zum Schluss einen kurzen Ueberblick bieten über die von mir gewonnenen Verbindungen:

1.	β-Aethoxypropionaldehyd-aethylacetal	flüssig.	Sdp. 184—186°.
2.	β-Aethoxypropionaldehyd .	»	» 135—145°.
3.	Aethylacetal des Dibrom-propionaldehyds	»	» 114—116° b. 12 mm.
4.	Methylacetal des Dibrom-propionaldehyds	»	» 107—110° » 15 »
5.	Aethylacetal des Monobrom-acroleins	»	» 118—120° » 120 »
6.	Methylacetal des Monobrom-acroleins	»	» 153—156°.
7.	Aethylacetal des Propargyl-aldehyds	»	» 139—141°.
8.	Silbersalz des Propargyl-aldehydaethylacetals . . .	fest.	
9.	Methylacetal des Propargyl-aldehyds	flüssig.	Sdp. 110°.
10.	Propargylaldehyd	»	» 59—61°.
11.	β-Aethoxybutrylaldehyd-aethylacetal	»	» 73—74° b. 14 mm.
12.	Aethylacetal des Zimmtalde-hyds	»	» 140—142° » 12 »
13.	Methylacetal des Zimmtalde-hyds	»	» 125—127° » 11 »
14.	Aethylacetal des Monobrom-zimmtaldehyds	»	» 170—171° » 15 »
15.	Methylacetal des Monobrom-zimmtaldehyds	»	» 160—161° » 15 »
16.	Aethylacetal des Phenyl-propargylaldehyds . . .	»	» 147—149° » 14 »
17.	Methylacetal des Phenyl-propargylaldehyds . . .	»	» 131—132° » 12 »
18.	Phenylpropargylaldehyd .	»	» 117—119° » 17 »